BUNDESREPUBLIK @ Offenlegungsschrift DEUTSCHLAND

₀ DE 3212410 A1

(5) Int. Cl. 3: C 23 F 1/00



DEUTSCHES

21) Aktenzeichen:

2 Anmeldetag:

(4) Offenlegungstag:

P 32 12 410.4-45

2. 4.82

28. 10. 82

PATENTAMT

30 Unionspriorität: 32 33 31 06.04.81 JP P50515-81

(7) Anmelder:

Mec Co., Ltd., Amagesaki Hyogo, JP

(7) Vertreter.

Boeters, H., Dipl. Chom. Dr. rer.nat., Bauer, R., Dipl.-Ing., 8000 München; Ritter von Raffay, V., Dipl.-Ing.; Fleck, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

(7) Erfinder:

Kawanabe, Yutaka, Toyonaka, Osaka, JP; Kishimoto, Takeyoshi, Yamatokoriyama, Nara, JP



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Abstreiflösung für Zinn und Zinnlegierungen

Die Erfindung betrifft eine Abstreiflösung für Zinn oder Zinnlegierungen, die eine anorganische und/oder organische Säure, ein Oxidationsmittel und eine heterozyklische Verbindung umfaßt, die schwefelfrei ist, jedoch ein Stickstoffatom in der Form =NH oder ≡N als Ringglied enthält.



PATENTANWALTE EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

THOMAS-WIMMER-RING 14 D-8000 MÜNCHEN 22

PA® BOETERS, BAUFR & PARTNER THOMAS-WIMMER-FING 14, D 8000 MUNCHEN 22

Deutsches Patentamt

8000 München 2

DIPL-CHEM DR. HANS D. BOETERS DIPL-ING. ROBERT BAUER MUNCHEN

DIPL-ING. VINCENZ V. RAFFAY
DIPL-CHEM, DR. THOMAS FLECK
HAMBURG

TELEFON: (089) 22 78 87
TELEX: 5 24 878 rm
TELEGRAMME: PROVENTION, MÜNCHEN

2. April 1982

MEC Co., Ltd., Hyogo, Japan

Patentansprüche

- 1. Abstreiflösung für Zinn und Zinnlegierungen, gekennzeich net durch einen Gehalt an einer
 anorganischen und/oder organischen Säure, einem Oxidationsmittel und einer heterozyklischen Verbindung, die
 schwefelfrei ist jedoch ein Stickstoffatom in der Form
 -NH oder 5N als Ringglied enthält.
- 2. Abstreiflösung nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Zinn/Blei-Legierung mit einem Gehalt von mindestens 10 Gew.-% Zinn (Rest Blei) als Zinnlegierung.
- 3. Abstreiflösung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeich net durch Salzsäure, Salpetersäure,
 Schwefelsäure, Borfluorsäure, Borsäure oder Chlorsäure
 als anorganische Säure.

-2-



- 4. Abstreiflösung meh Anspruch 1 oder 2, gekennzeich net durch Oxalsäure, Essigsäure, Propionsäure, Glukonsäure, Weinsäure oder Ameisensäure als organische Säure.
- 5. Abstreiflösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeich net durch Ferrichlorid, Kaliumpermanganat, Peroxoborat, Perchlorat, Persulfat oder Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.
- 6. Abstreiflösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeich net durch Pyrrol oder eines seiner Derivate, Pyrazol oder eines seiner Derivate, Imidazol oder eines seiner Derivate oder Triazol oder eines seiner Derivate als heterozyklische Verbindung.
- 7. Abstreiflösung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch Pyrrol, Pyrrolkarbonsäure, Indol oder Indolylessigsäure als Pyrrol bzw. Pyrrolderivat.
- 8. Abstreiflösung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch Pyrazol, Pyrazolhydrochlorid,
 Pyrazolkarbonsäure oder Indazol als Pyrazol oder
 Pyrazolderivat.
- 9. Abstreiflösung nach Anspruch 6, g e k e n n z e i c h n e t durch Imidazol, N-methylsubstituier-tes Imidazol, N-ethylsubstituiertes Imidazol oder 4-Imidazolylacrylsäure als Imidazol oder Imidazolderivat.
- 10. Abstreiflösung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch Triazol, Triazolhydrochlorid,
 Naphthotriazol oder Benzotriazol als Triazol oder
 Triazolderivat.

- 11. Abstreiflösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeich hnet durch Pyrrol, Pyrazol, Imidazol oder Triazol als heterozyklische Verbindung.
- 12. Abstreiflösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeich ich net, daß die Lösung eine anorganische und/oder organische Säure im Bereich von 50 bis 300 g/l Lösung, ein Oxidationsmittel im Bereich von 0,1 bis 400 g/l Lösung und eine heterozyklische Verbindung, die schwefelfrei ist, jedoch ein Stickstoffatom in der Form -NH oder =N als Ringglied, im Bereich von 0,1 bis 100 g/l Lösung enthält.



THOMAS-WIMMER-RING 14 D-8000 MÜNCHEN 22

PA® BOETERS, BAUER & PARTNER THOMAS-WIMMER-RING 14, D-8000 MÜNCHEN 22 DIPL-CHEM. DR. HANS D. BOETERS DIPL-ING. ROBERT BAUER MUNCHEN .

DIPL-ING. VINCENZ V. RAFFAY DIPL-CHEM. DR. THOMAS FLECK HAMBURG

TELEFON: (089) 22 78 87
TELEX: 5 24 878 mm
TELEGRAMME: PROVENTION, MÜNCHEN

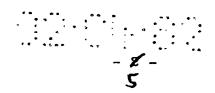
Anmelderin: MEC Co., Ltd., Hyogo, Japan

Abstreiflösung für Zinn und Zinnlegierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Abstreiflösung für Zinn oder Zinnlegierungen, d.h. eine Lösung zum Abstreifen, Ablösen oder Entfernen von Zinn oder Zinnlegierungen.

Bei der Herstellung von PCBsen (gedruckten Schaltungen) mit Durchgangslöchern oder Durchkontaktierungen ist bisher das Lötmittel-Durchgangsloch-Verfahren in großem Umfang angewendet worden, bei dem ein Lötmittel durch Elektroplatieren aufgebracht wird. Bei diesem Verfahren wird jedoch die Gefahr von Kurzschlüssen oder Brückenbildungen beim Löten im Fall komplexer und dichter Schaltungsgeometrie auf den PCBsen erhöht. Es wird daher oft ein Lötresist aufgetragen, um dieses Problem zu vermeiden. Vorzugsweise wird ein derartiger Lötresist auf eine Kupferplatte und nicht auf eine Lötmittelplatte aufgebracht, da der Lötresist besser auf der Kupferplatte als auf der

3455



Lötmittelplatte haftet. Es ist daher erwünscht, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem nach Vervollständigung der Durchgangslöcher bzw. der Durchkontaktierungen unter Anwendung
von Lötmittelplatieren das Lötmittel unter Bildung von
Kupfer-Durchgangslöchern bzw. Kupfer-Durchkontaktierungen
abgezogen bzw. entfernt wird.

Es sind verschiedene Techniken zum Abziehen von Zinn oder Zinnlegierungen von metallischem Kupfer bekannt. Typische Techniken werden in der JP-Patentveröffentlichung 17 336/75 und in den US-PSen 3 990 982, 3 926 699 und 3 841 905 beschrieben.

Die Technik der JP-Patentveröffentlichung 17 336/75 richtet sich hauptsächlich auf das Abziehen einer Lötmittelplatierung bzw. -platte an den Anschlüssen einer gedruckten Schaltung. Obgleich diese Technik auf die Herstellung von PCBsen mit Kupfer-Durchgangslöchern angewendet werden kann, weist sie den Nachteil auf, daß Thioharnstoff als Zusatz zur Abstreiflösung auf Kupfer adsorbiert wird und die Haftung eines in einer Folgestufe aufgebrachten Lötresists und die Lötbarkeit beeinträchtigt.

Die Abstreiflösungen, die in den US-PSen 3 990 982, 3 926 699 und 3 841 905 beschrieben werden, setzen sich hauptsächlich aus saurem Ammoniumfluorid und Wasserstoffperoxid mit geeigneten Stabilisatoren zusammen. Jedoch sehen allgemeine Sicherheitsvorschriften vor, daß chemische Zusammensetzungen mit einem Gehalt an saurem Ammoniumfluorid, das hochgiftig ist, speziell gehandhabt werden müssen. Eine Abstreiflösung mit einem Gehalt an saurem Ammoniumfluorid unterliegt daher vorschiedenen speziellen Bedienungsvorschriften und ist nicht einfach einzusetzen. Ferner weisen solche Abstreiflösungen den Nachteil auf, daß sie Glasfasern im Substrat einer gedruckten Schaltung angreifen und das Aussehen beeinträchtigen.



Aufgabe der Erfindung ist es, eine Abstreiflösung für ein Verfahren vorzusehen, bei dem Zinn oder eine Zinnlegierung bzw. eine Zinn- oder Zinnlegierungsplatte bzw. -platierung zur Ausbildung von Durchgangslöchern bzw. Durchkontaktierungen bei einer gedruckten Schaltung aufgebracht und danach das Zinn oder die Zinnlegierung von der Schaltung unter vollständiger Ausbildung von Kupfer-Durchgangslöchern bzw. -Durchgangskontaktierungen abgezogen bzw. abgelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß eine Abstreiflösung mit einem Gehalt an einer anorganischen oder organischen Säure, einem Oxidationsmittel und einer heterozyklischen Verbindung, die nicht schwefelhaltig ist, jedoch ein Stickstoffatom in der Form -NH oder =N enthält.

Durch Anwendung der Abstreiflösung gemäß der Erfindung kann man eine Platte bzw. Platierung aus Zinn oder einer Zinnlegierung von einer metallischen Kupferfläche mit minimaler
Beeinträchtigung des darunterliegenden Kupfers abziehen.
Ferner besitzt die auf diese Weise erhaltene Schaltung mit
Kupfer-Durchgangslöchern bzw. -Durchgangskontaktierungen
eine ausgezeichnete Resisthaftung und Lötbarkeit.

Zu Zinnlegierungen, die erfindungsgemäß entfernt werden können, gehören beispielsweise Zinn/Blei-Legierungen mit einem Gehalt von mindestens 10 Gew.-% Zinn (Rest Blei) und vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% Zinn (Rest Blei). Die Zinn/Blei-Legierungen können Antimon oder Wismut in einer Menge von weniger als 10 Gew.-% enthalten.

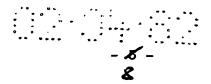
Für die Abstreiflösung gemäß der Erfindung werden eine anorganische und/oder organische Säure und ein Oxidationsmittel verwendet, die üblicherweise verwendet werden. Die
Anwesenheit von derartigen anorganischen und/oder organischen Säuren und von Oxidationsmitteln gestattet eine
rasche Auflösung des Zinns bzw. der Zinnlegierungen.



Ferner verhindert die Verwendung von ein oder mehreren heterozyklischen Verbindungen, die schwefelfrei sind, jedoch ein Stickstoffatom in der Form =NH oder =N enthalten, die Auflösung von Kupfer, eine erneute Ablagerung von Zinnionen auf der Kupferoberfläche in einem Zustand, daß sie auf der Kupferoberfläche adsorbiert werden, und schließlich eine Kupferoxidation. Die heterozyklischen Verbindungen inhibieren nicht die Haftung des Lötresists und das Löten auf der Kupferoberfläche.

Bisher ist eine Kombination aus Säure und Oxidationsmittel, z.B. eine wässerige Lösung mit einem Gehalt an Borfluorsäure und Wasserstoffperoxid, als Abstreiflösung für Lötmittel verwendet worden. Derartige Abstreiflösungen sind jedoch nicht zur Ausbildung von Kupfer-Durchgangslöchern bzw. -Durchkontaktierungen geeignet, da die Kupfermenge groß ist, die durch die Säureeinwirkung gelöst wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Kupferinhibitor, der die Auflösung von Kupfer verhindert, zur Abstreiflösung zugegeben; dadurch können die Säurekonzentration und die Lösungstemperatur erhöht werden, wodurch die Rate der Lötmittelauflösung erhöht und die Auflösung von Kupfer verhindert werden können.

Als Folge von Untersuchungen an Kupferinhibitoren, die eine Auflösung von Kupfer in Gegenwart von Säure und Oxidationsmittel verhindern und ferner eine Kupferoberfläche mit ausgezeichneter Lötbarkeit nach der Ausbildung von Durchgangslöchern bzw. Durchgangskontaktierungen vorsehen, wurde
festgestellt, daß heterozyklische Verbindungen, die
schwefelfrei sind, jedoch ein Stickstoffatom in der Form
-NH oder =N enthalten, einen ausgezeichneten inhibierenden
Effekt auf Kupfer ausüben. Der erfindungsgemäße Kupferinhibitor wird auf der Kupferoberfläche nach dem Abziehen
des Lötmittels adsorbiert und bildet einen Schutzfilm.
Selbst bei niedrigem pH zeigt daher der Kupferinhibitor



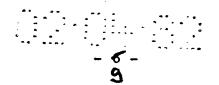
gemäß der Erfindung einen befriedigenden Inhibitoreffekt auf Kupfer.

Ausgehend von der vorstehenden Feststellung wurden verschiedene Verbindungen als Kupferinhibitoren untersucht, und es wurde festgestellt, daß insbesondere die nachstehend angeführten Verbindungen ausgezeichnete Kupferinhibitoren sind:

- 1. Pyrrol und seine Derivate:
- 2. Pyrazol und seine Derivate;
- 3. Imidazol und seine Derivate; und
- 4. Triazol und seine Derivate.

Es wurde auch festgestellt, daß Thiazol, Mercaptan, Thioharnstoff und deren Derivate (die außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegen) gleichfalls gute Kupferinhibitoren sind, jedoch zu einer unbefriedigenden Lötbarkeit nach der Ausbildung der Kupfer-Durchgangslöcher bzw. -Durchkontaktierungen führen. Das mag damit zusammenhängen, daß die Schwefelatome im Inhibitormolekül einen nachteiligen Einfluß auf die Kupferoberfläche im Verlauf der Zeit ausüben.

Zu Säuren, die für die Abstreiflösung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, gehören anorganische Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Borffluorsäure, Borsäure und Chlorsäure; organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, Propionsäure, Glukonsäure, Weinsäure und Ameisensäure; Ammoniumsalze, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze der Säuren; und deren Nischungen. Es kann jede beliebige Säure verwendet werden, die Zinn oder Zinnlegierungen unter Bildung einer Lösung auflöst (d.h. Säuren, die leicht mit Zinn oder Zinnlegierungen unter Bildung von wasserlöslichen Salzen reagieren und keinen wasserunlöslichen Film auf der Zinn- oder Zinnlegierungsoberfläche bilden). Nach dem Auflösen des Zinns bzw. der Zinn-



legierung durch die Säure unter Bildung einer wasserlöslichen Salzlösung kann die resultierende Lösung einen Niederschlag bilden.

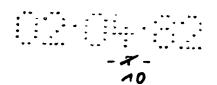
Oxidationsmittel, die verwendet werden können, umfassen Ferrichlorid, Kaliumpermanganat, Peroxoborat, Perchlorat und Persulfat und ferner Wasserstoffperoxid. Von diesen Verbindungen wird Wasserstoffperoxid am meisten bevorzugt, da es keine Metalle bzw. Metallionen enthält.

Der erfindungsgemäße Kupferinhibitor ist die heterozyklische Verbindung mit -NH oder EN als ringbildendes Glied, die frei von Schwefelatomen ist und sich in saurer Lösung löst (vorzugsweise bei einem kleinen pH im Bereich von nicht mehr als 2). Es können eine heterozyklische Verbindung oder eine Mischung heterozyklischer Verbindung en verwendet werden. Zu den erfindungsgemäßen Kupferinhibitoren gehören Pyrrol und seine Derivate, Pyrazol und seine Derivate, Imidazol und seine Derivate und Triazol und seine Derivate.

Zu Pyrrol und seinen Derivaten gehören Pyrrol, Pyrrolkarbonsäure, Indol, indolylgruppenhaltige Verbindungen (z.B. Indolylessigsäure) und deren alkylsubstituierte Derivate.

Zu Pyrazol und seinen Derivaten gehören Pyrazol, Pyrazolhydrochlorid, Pyrazolkarbonsäure, Indazol, N-alkylsubstituiertes Indazol und indazolylgruppenhaltige Verbindungen.

Zu Imidazol und seinen Derivaten gehören Imidazol, alkylsubstituiertes Imidazol, N-alkylsubstituiertes Imidazol (z.B. N-methylsubstituiertes Imidazol und N-ethylsubstituiertes Imidazol und N-ethylsubstituiertes Imidazol) und imidazolylgruppenhaltige Verbindungen (z.B. 4-Imidazolylakrylsaure).



Zu Triazol und seinen Derivaten gehören Triazol, Triazolhydrochlorid, Naphthotriazol, Benzotriazol und halogensubstituierte oder Elkylsubstituierte derartige Verbindungen.

Geeignete Beispiele für erfindungsgemäße Kupferinhibitoren sind Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Triazol und alkylsubstituierte oder halogensubstituierte Dorivate dieser Verbindungen.

Die Abstreiflösung gemäß der Erfindung enthält die anorganische und/oder organische Säure im Bereich von 50 bis 800 g/l Lösung; das Oxidationsmittel im Bereich von 0,1 bis 400 g/l Lösung; und den Kupferinhibitor (d.h. die heterozyklische Verbindung, die =NH oder =N als Ringglied enthält und schwefelfrei ist) im Bereich von 0,1 bis 100 g/l Lösung.

Die Abstreiflösung gemäß der Erfindung kann ferner andere übliche Komponenten von Abstreiflösungen enthalten, beispielsweise ein Beschleunigungsmittel, einen Zinnionenstabilisator und ein oberflächenaktives Mittel.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung können Druck, Temperatur und Dauer zum Abstreifen in einem weiten Bereich abgeändert werden, vorzugsweise arbeitet man im Bereich von 0,1 bis 5 kg/m^2 , 5 bis 60 °C und 10 sec bis 10 min.



Nachstehend wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert.

In diesen Beispielen wurde als Testprobe ein Epoxyharz/Glasfaser-Laminat verwendet, das mit Kupfer auf beiden Seiten (mit Kupfer bis zu 20 /um auf jeder Seite) und danach mit Zinn oder einem Lötmittel (10 /um) platiert worden war. Das verwendete Lötmittel war ein Zinn/Blei-Lötmittel mit 60 Gew.-% Zinn und 40 Gew.-% Blei. Die Adhäsion des Lötresists wurde gemäß dem Querschnitttest nach JIS D-0202-1966 nach dem Bedrucken mit SS INK SR-150G (von MEC Co., Ltd.; mit einem Gehalt an 95 Gew.-% Epoxyharz, z.B. Epikote 828 von Shell International Chemicals Corp.) als Lötresist nach dem Härten (Trockenstärke 20 /um) getestet. Die Lötbarkeit wurde mit einem Lötmittelprüfgerät (SAT-2000 von RESKA Co., Ltd.) getestet. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Teil-, Prozent-, Verhältnis- und sonstigen Angaben auf Gewichtsbasis ausgedrückt.

Beispiel 1

Salzsäure (35 %)	100 g
Salpetersäure (68 %)	200 g
Wasserstoffperoxid (35 %)	50 g
Pyrrol	50 g
Wasser; damit aufgefüllt bis zu	1 1

Als die mit Zinn platierte Testplatte in eine wässerige Lösung der angegebenen Zusammensetzung bei 40 °C eingetaucht wurde, wurde das Zinn vollständig in 3 min entfernt. Die freigesetzte Kupferoberfläche besaß einen guten Glanz und war überhaupt nicht angegriffen. Selbst nach dem Eintauchen für 30 weitere Minuten ging der Glanz der Kupferoberfläche nicht verloren; es wurde keine Veränderung beobachtet.



Es wurde eine gleichförmige 25 um dicke Kupferfolie, die an ein gleichförmiges 40 um dickes Klebeband gebunden worden war, in die genannte wüsserige Lösung eingetaucht. Nach einer Stunde wurde sie der wässerigen Lösung entnommen, und die Dicke wurde mit einem Mikrometer gemessen. Die Dicken bzw. Stärken vor und nach dem Eintauchen betrugen 64 bzw. 63,5 um (in jedem Fall Mittelwert der Messungen an 10 verschiedenen Stellen). Es ergab sich also keine nennenswerte Differenz vor und nach dem Eintauchen.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1

Borfluorsäure (42 %)	300 g
Wasserstoffperoxid (35 %)	100 g
Benzopyrazol	10 g
Wasser; damit aufgefüllt bis zu	1 1

Als man die vorstehend beschriebene, mit Lötmittel platierte Testplatte in eine wässerige Lösung der vorstehend angegebenen Zusammensetzung gab und in dieser Lösung bei 30 °C 5 min lang hielt, wurde das Lötmittel vollständig abgelöst; die freigesetzte Kupferoberfläche besaß Glanz und war überhaupt nicht angegriffen. Selbst nach dem Eintauchen des Kupfers für weitere 30 Minuten beobachtete man keine Veränderung des Glanzes der Kupferoberfläche.

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde die Kupferfolie in die Lösung 1 h lang mit den gleichen Ergebnissen eingetaucht.

Die Testplatten, von denen Zinn bzw. Lötmittel in den Beispielen 1 und 2 abgelöst worden war, wurden hinsichtlich der Resisthaftung und Lötbarkeit getestet. Zum Vergleich wurde eine andere Platte den gleichen zuvor beschriebenen Tests unterworfen; von dieser Platte war das Lötmittel mit einer im Handel erhältlichen Abstreiflösung abgezogen wor-



den (Enstrip TL-105 von Japan Metal Co., Ltd. gemäß der JP-Patentveröffentlichung 17 336/75, die schwefelhaltige Kupferinhibitoren enthält, d.h. Thioharnstoff und Methanitrobenzolsulfonat). Die Ergenisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

13

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel	Vergleichs- beispiel 1
Resisthaftung	A	A	В
Lötbarkeit	A	A	C

Die benutzten Symbole bedeuten:

A gut

B mangelhaft

C schlecht

Vergleichsbeispiel 2

Borfluorsäure (42 %)	250 g	
Hydroxyessigsäure (70 %)	100 g	
Benzothiazol	5 g	
Wasserstoffperoxid (35 %)	100 g	
Wasser; damit aufgefüllt bis zu	1 1	

Die vorstehend beschriebene mit Lötmittel platierte Testplatte wurde in eine wässerige Lösung mit der vorstehend
angegebenen Zusammensetzung bei einer Temperatur von 30 °C
5 min lang eingetaucht. Danach war das Lötmittel vollständig
abgelöst. Die freigesetzte Kupferoberfläche glänzte und war
überhaupt nicht angegriffen. Selbst nach dem Eintauchen für
eine weitere Stunde ergab sich keine Änderung des Glanzes
der Kupferoberfläche. Das auf diese Weise vom Lötmittel be-



freite Substrat wurde getrocknet und auf seine Lötbarkeit geprüft. Gegenüber den Beispielen 1 und 2 zeigte es eine unterlegene Lötbarkeit. Daraus ergibt sich, daß ein schwefelhaltiger Kupferinhibitor (d.h. Benzothiazol) ungeeignet ist.

Die Offenbarung umfaßt auch den parallelen englischen Text.

THIS PAGE BLANK (USPTO)